

بررسی تأثیر وجود نانوذرات گرافن بر عملکرد نانوکامپوزیت پایه پلیمر حافظه دار

مصطفی باغانی* (استادیار)

مجید بنی اسدی (استادیار)

دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران

پلیمرهای حافظه دار دسته‌یی از مواد هوشمندند که نسبت به تحریک حرارتی عکس‌العمل نشان می‌دهند. این مواد پس از تغییر شکل، طی یک سری چرخه‌های ترمودینامیکی، شکل اولیه‌ی خود را بازیابی می‌کنند. استحکام کم این مواد کاربردهای آن را محدود می‌کند. یکی از راه‌های رفع این محدودیت، طراحی نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه‌ی پلیمر حافظه دار است. در این مطالعه اثرات ناشی از افزودن نانوصفحات گرافن بر عملکرد این مواد بررسی می‌شود. در این راستا، از یک مدل ویسکوالاستیک برای توصیف رفتار ماده استفاده می‌شود. برای مدل‌سازی نانوکامپوزیت و بررسی اثرات درصد حجمی و نسبت منظری نانوذرات از روش اجزاء محدود استفاده شده است. بدین منظور، دو چرخه ترمودینامیکی طراحی شده و نتایج در نمودارهای تنش - کرنش - دما ارائه می‌شود. با افزایش درصد حجمی و نسبت منظری نانوذرات، مقدار تنش و مقدار تنش بازیابی شده افزایش می‌یابد. با افزودن تا ۳٪ نانوذره و اعمال کرنش تا ۲۰٪ اختلافی نیز بر روی عملکرد نانوکامپوزیت ایجاد نمی‌کند.

واژگان کلیدی: نانوکامپوزیت پایه پلیمر حافظه دار، مدل ویسکوالاستیک، روش اجزاء محدود، نانوصفحات گرافن.

۱. مقدمه

می‌آورند که مسئول ثابت نگه داشتن شکل اولیه (دائمی) ماده است که خود می‌تواند به صورت یک تبدیل کریستالی/ذوبی،^[۱۳] تبدیل شیشه‌یی،^[۱۸-۱۴] کریستال مایع ناهمسانگرد/همسانگرد،^[۱۹] یا مولکول‌های معکوس‌پذیر به هم متصل شده باشد. در مقایسه با آلیاژهای حافظه دار، پلیمرهای حافظه دار از بسیاری جهات -- مثل مقدار کرنش بازیابی شده -- بهتر عمل می‌کنند، ولی پلیمرهای حافظه دار ذاتاً استحکام مکانیکی و تنش بازیابی شکل پایینی دارند. این مشکلات به‌طور جدی محدودیت‌هایی در استفاده از پلیمرهای حافظه دار ایجاد کرده است. با پراکنده کردن ذرات تقویت‌کننده در هنگام تولید پلیمر و ایجاد باندهای شیمیایی بین پلیمر و این ذرات، می‌توان به مقدار قابل توجهی عملکرد مکانیکی و تنش بازیابی شکل ماده را ارتقا بخشید.^[۲۰-۲۱] از ابتدای شناسایی پلیمرهای حافظه دار تاکنون، از آزمون‌های کششی و فشاری گوناگونی برای به دست آوردن خواص مکانیکی این مواد استفاده شده است.^[۲۲] در چند سال اخیر محققانی نظیر دبان^۶ و همکارانش،^[۲۳] یک سری آزمایشات با در نظر گرفتن بازیابی شکل یک تیر با مقطع مستطیلی از جنس پلیمر حافظه دار طراحی و انجام داده‌اند و توانستند اثر نرخ تغییر دما بر رفتار پلیمر حافظه دار را بررسی کنند. نیاز روزافزون به دست‌یابی به یک مدل عددی و تحلیلی برای توصیف رفتار پلیمر حافظه دار باعث شده است تعداد زیادی از محققین، مطالعات بسیاری در این زمینه انجام دهند.^[۲۴-۲۸] از سوی دیگر برای مدل‌سازی و بررسی رفتار نانوکامپوزیت‌ها، نیز مطالعات بسیار گسترده‌یی صورت گرفته است.^[۲۹-۳۳]

پلیمرهای تحریک‌پذیر می‌توانند خواص و شرایط خود از قبیل شکل، خواص مکانیکی، فاز، سطح، خاصیت نفوذپذیری، خواص نوری و خواص الکتریکی را در مقابل تغییرات کوچک یک متغیر محیطی مثل دما، جریان الکتریکی، اسیدی شدن، نور، جریان مغناطیسی، یون‌ها، انزیم‌ها و گلوکز به‌طور محسوس و معناداری تغییر دهند.^[۳-۱] از سال ۱۰ ۲۰ سه عنوان ویژه برای این مواد هوشمند در نظر گرفته شده است: «مواد تحریک‌پذیر»؛ «پلیمرهای حساس به تحریک آ»، و «پلیمرهای متحرک فعال ۳». پلیمرهای حافظه دار به‌عنوان یکی از اعضای مهم پلیمرهای تحریک‌پذیر می‌توانند شکل اولیه (دائمی) خود را براساس یک تحریک خارجی بازیابی کنند.^[۵،۴] تعداد بسیاری مقالات طبقه‌بندی شده در مورد انواع مختلف پلیمرهای حافظه دار حساس به تحریک حرارتی منتشر شده است.^[۶-۱۰] از زمان پیدایش اولین پلیمر حافظه دار، یعنی پلی‌نوربورن^۴ حافظه دار، تعداد زیادی پلیمر حافظه دار با ساختارهای متفاوت در آزمایشگاه‌ها ساخته شده است. دو جزء مورد نیاز برای وجود خاصیت حافظه داری عبارت‌اند از یک شبکه‌ی پایدار و یک تبدیل معکوس‌پذیر در پلیمر. شبکه‌ی پایدار تعیین‌کننده‌ی شکل اولیه (دائم) در یک پلیمر حافظه دار است که ممکن است براساس پیچیدگی مولکول‌ها^۵، فاز کریستالی یا در هم فروریزی شبکه ایجاد شده باشد.^[۱۱-۱۲] قفل‌های موجود در شبکه، تبدیل معکوس‌پذیر را به وجود

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۳۹۴/۱۰/۲۶، اصلاحیه ۱۳۹۵/۲/۱، پذیرش ۱۳۹۵/۴/۱.

برخی از این مطالعات جدید، اثرات نانوذرات بر خواص مکانیکی،^[۲۹] حرارتی^[۲۹] و الکتریکی نانوکامپوزیت بررسی شده است.

در این مطالعه با استفاده از یک مدل ویسکوالاستیک برای توصیف رفتار غیرخطی پلیمر حافظه‌دار استفاده شده است. برای شبیه‌سازی به کمک اجزاء محدود غیرخطی، ابتدا اندازه‌ی مناسب برای جزء نماینده‌ی حجمی^۷ انتخاب شده است. بدین منظور، تعدادی اجزاء نماینده‌ی حجمی نانوکامپوزیت با اندازه‌های متفاوت تولید و تحت بارگذاری کششی شبیه‌سازی شده است تا بتوان با توجه به اختلاف بین نتایج، اندازه‌ی مناسب جزء نماینده‌ی حجمی را به دست آورد. بعد از انتخاب اندازه‌ی مناسب، اثرات درصد حجمی و نسبت منطری نانوصفحات گرافن بر مدول کشسانی مؤثر و عملکرد ماده بررسی شده است. گفتنی است نویسندگان این نوشتار در تحقیقی مشابه، همین پدیده را به کمک مدل مرجع در دامنه‌ی تغییر شکل‌های کوچک^[۲۴] منتشر کرده‌اند.

۲. معادلات حاکم بر مدل توصیف‌کننده‌ی رفتار ماده

در حالت کلی معادله‌ی ساختاری یک ماده‌ی ویسکوالاستیک را می‌توان چنین نشان داد:^[۲۵]

$$\sum_{k=0}^n p_k \frac{d^k \sigma}{dt^k} = \sum_{k=0}^m q_k \frac{d^k \varepsilon}{dt^k} \quad (1)$$

که در آن m و n اعداد صحیحی هستند که بسته به مدل انتخاب شده می‌توانند متفاوت باشند. عبارت‌های q_k و p_k نیز ضرایب معادله‌ی دیفرانسیل ساختاری ماده هستند. حال اگر یک کرنش نوسانی با بسامد ω ، به شکل معادله‌ی ۲ به ماده اعمال کنیم:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t}, \quad (2)$$

با جایگذاری معادله‌ی ۲ در معادله‌ی دیفرانسیل ساختاری ماده (معادله‌ی ۱) و حل آن می‌توان به پاسخ تنشی ماده دست یافت:

$$\sigma(t) = \sigma^* e^{i\omega t}, \quad (3)$$

در معادله‌ی ۳ عبارت σ^* را می‌توان تجزیه کرد به:

$$\sigma^* = \varepsilon_0 E^*(i\omega), \quad (4)$$

که در آن ε_0 دامنه‌ی کرنش اعمال شده است. عبارت $E^*(i\omega)$ نیز مدول مختلط^۸ نامیده می‌شود که خود دارای دو قسمت حقیقی و موهومی است:

$$E^*(i\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega), \quad (5)$$

$E'(\omega)$ به عنوان مدول ذخیره^۹، و $E''(\omega)$ به عنوان مدول اتلاف^{۱۰} شناخته می‌شود. مدول اتلاف را می‌توان نماینده‌ی انرژی تلف‌شده توسط ماده در یک چرخه بارگذاری دانست؛ مدول ذخیره را نیز می‌توان نماینده‌ی انرژی ذخیره شده در ماده در یک چرخه بارگذاری، و از این منظر شبیه به مدول کشسان دانست. زاویه‌ی موجود بین مدول ذخیره و مدول اتلاف را زاویه‌ی اتلاف^{۱۱} می‌نامند. زاویه‌ی اتلاف را با پارامتر δ نشان می‌دهند و برحسب تعریف:

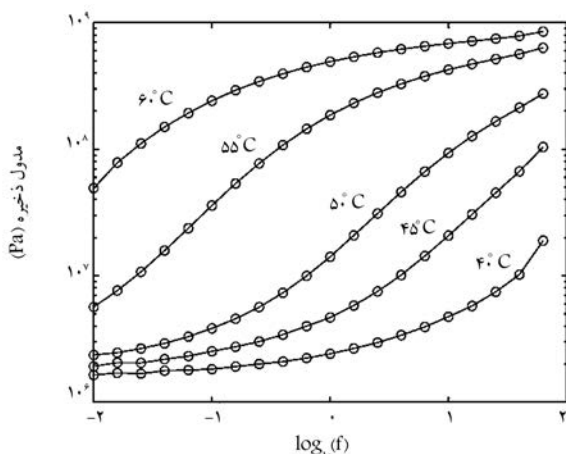
$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}. \quad (6)$$

برای استخراج مدل ویسکوالاستیک باید ماده را در دستگاه آنالیز مکانیکی پویا^{۱۲} مورد آزمایش قرار داد. ابتدا محدوده‌ی دمای انتقال شیشه‌ی ماده را با آزمایش نمونه طی فرایند رفت و برگشتی^{۱۳} که دما در آن با نرخ $2^\circ\text{C}/\text{min}$ تغییر می‌کند و کرنش اعمالی 0.2% درصد و بسامد 1 هرتز باید برآورد کرد. طبق آزمایشات انجام شده^[۲۳] محدوده‌ی دمای انتقال شیشه‌ی پلیمر حافظه‌دار اپوکسی بین 38°C الی 60°C تخمین زده شده است.

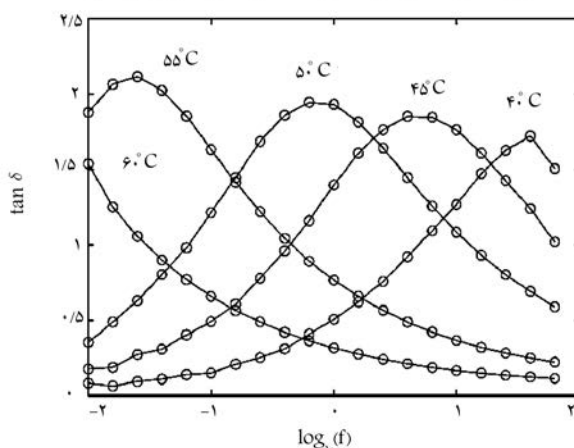
پس از مشخص شدن محدوده‌ی دمای انتقال شیشه‌ی، نمونه‌ی از ماده باید تحت فرایند رفت و برگشت دینامیکی با کرنش 0.2% درصد و محدوده‌ی فرکانسی 0.1 الی 63 هرتز قرار گیرد تا بتوان خواص ویسکوالاستیک متغیر با دما و زمان را استخراج کرد. در این فرایند دما با گام‌های 5°C از 40°C الی 60°C افزایش می‌یابد به طوری که در هر دما، فرایند رفت و برگشتی با مشخصات گفته شده به‌طور کامل انجام می‌شود و سپس دمای نمونه به میزان 5°C افزایش یافته و دوباره این فرایند انجام می‌گیرد.

نمودارهای شکل ۱ نشان‌دهنده‌ی نتایج حاصل از این آزمایش‌هاست.^[۲۶] از این نمودارها می‌توان خواص ویسکوالاستیک وابسته به دما و زمان ماده را استخراج کرد.

برای استخراج خواص ویسکوالاستیک وابسته به دما و زمان باید ابتدا از نمودارهای شکل ۱ یک منحنی مرجع^{۱۴} ساخت. این منحنی مرجع را با انتقال در راستای افقی

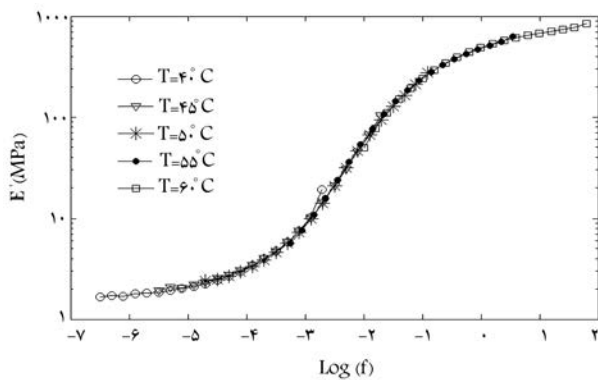


الف) تغییرات مدول ذخیره در دماهای مختلف بر حسب لگاریتم فرکانس؛

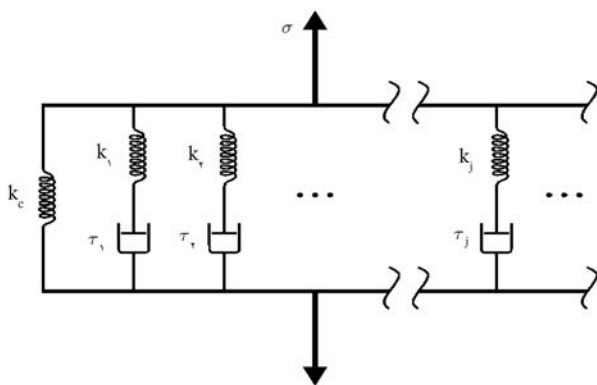


ب) تغییرات $\tan \delta$ در دماهای مختلف بر حسب لگاریتم فرکانس.^[۲۳]

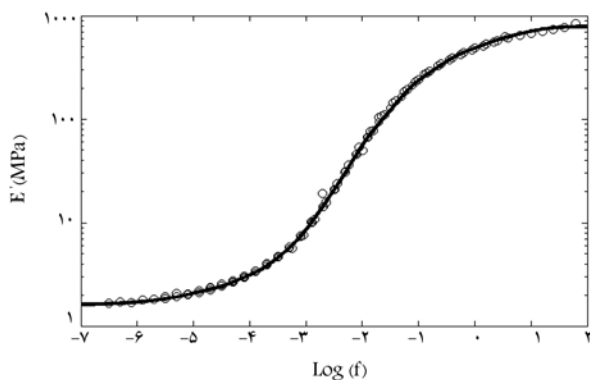
شکل ۱. خواص وابسته به فرکانس و دمای پلیمر حافظه‌دار.



شکل ۲. منحنی مرجع حاصل انتقال منحنی‌های مدول ذخیره در دماهای مختلف به دمای مرجع [۲۲]



شکل ۳. نمایی شماتیک از مدل ماکسول عمومیت‌یافته [۲۵]



شکل ۴. نمودار منحنی مرجع فیت شده (خط منته) و داده‌های آزمایشگاهی مرجع [۲۳] (دایره‌های تو خالی).

در کنار مدل ماکسول، باید خواص کشسانی یا فراکشسانی (هایپرالاستیک) ماده و نیز ضرایب انبساط حرارتی آن در اختیار باشد. با فرض مستقل بودن مدول حجمی نسبت به دما، مقدار این مدول برابر با ۱۱۳۰ MPa در نظر گرفته شده است. همچنین ضریب پواسون در حالت شیشه‌یی برابر ۰/۴۱ و در حالت لاستیکی برابر ۰/۵ در نظر گرفته شده است. ضریب انبساط حرارتی ماده به دمای لحظه‌یی ماده وابسته است. از این رو در این تحقیق، از ضرایب انبساط حرارتی ماده تحت بارگذاری حرارتی با نرخ تغییر دمای ۵°C/min [۲۳] استفاده می‌شود. این ضرایب که برای ۱۲ دمای مختلف گزارش شده در جدول ۱ ثبت شده است.

منحنی‌های مربوط به تغییرات مدول ذخیره برحسب لگاریتم بسامد می‌توان ایجاد کرد. قابل توجه است که هنگام انتقال افقی منحنی‌ها «مقدار انتقال» پارامتر مهمی است. این پارامتر باید با دمای مربوط به منحنی اولیه و دمای مربوط به منحنی مرجع در رابطه‌ی معروف ویلیام - لندل - فری که برای اولین بار در سال ۱۹۹۵ معرفی شد [۲۷] (رابطه‌ی ۷) صدق کند:

$$\frac{1}{\log_{10}(aT)} = \frac{-1}{C_1} - \frac{C_2}{C_1 T - T_{ref}} \quad (7)$$

که در آن aT مقدار ضریب انتقالی است که باید منحنی مدول ذخیره در دمای T را در آن ضرب کرد تا به منحنی مدول ذخیره در دمای مرجع T_{ref} رسید. همچنین عبارت‌های C_1 و C_2 کمیت‌های ثابتی هستند که مقدارشان را با استفاده از دو داده‌ی آزمایشگاهی می‌توان حساب کرد. به‌عنوان مثال با فرض این که مقدار T_{ref} برابر 60°C باشد می‌توان ضریب انتقال aT که برای انتقال دو منحنی در دمای 50°C و 55°C است را با استفاده از حرکت نمودارها به سمت چپ به دست آورد. با مشخص شدن دو مقدار aT برای دماهای اولیه‌ی 50°C و 55°C می‌توان ثابت‌های C_1 و C_2 را با حل دستگاه دو معادله - دومجهول خطی به دست آورد. در این حالت مقدار C_1 برابر با ۶/۹ و مقدار C_2 برابر با ۸۷/۹ به دست خواهد آمد. در شکل ۲ نمودار منحنی مرجع را نشان می‌دهد که از انتقال منحنی‌های مدول ذخیره در دماهای مختلف به دمای مرجع به دست آمده است. برای توصیف رفتار پلیمر حافظه‌دار از مدل ماکسول عمومیت یافته ۱۵ استفاده شده است (شکل ۳). چنان که مشاهده می‌شود این مدل از یک سری شاخه که به صورت موازی به هم متصل‌اند تشکیل شده است. هر یک از این شاخه‌ها خود از یک فنر و یک دمپر که به صورت متوالی در کنار هم قرار گرفته‌اند تشکیل شده‌است. گفتنی است که در این مدل تعداد شاخه‌ها می‌تواند هر عدد صحیح مثبتی باشد. هرچه تعداد این شاخه‌ها بیشتر باشد مدل در توصیف رفتارهای پیچیده‌تر توانمندتر می‌شود.

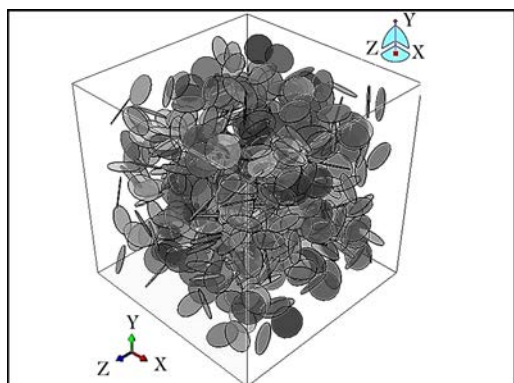
باید توجه داشت که در اولین شاخه، مقدار دمپر صفر در نظر گرفته می‌شود تا این شاخه بتواند به‌تنهایی رفتار ماده را در زمان بی‌نهایت به‌صورت جامد توصیف کند. اگر این شاخه حذف شود (یعنی مقدار سفتی فنر k_e برابر با صفر در نظر گرفته شود) مدل کلی در زمان بی‌نهایت رفتاری سیال‌گونه از خود نشان خواهد داد. مدول ذخیره‌ی این مدل را می‌توان به‌طور عام چنین بیان کرد:

$$G' = G_e + \sum_{i=1}^n G_i \frac{(2\pi f \tau_i)^2}{1 + (2\pi f \tau_i)^2} \quad (8)$$

که در آن f بسامد و G_e همان مقدار سفتی برشی نهایی است و برابر MPa ۱/۶ در نظر گرفته شده است. G_i ها سفتی‌های برشی در زمان‌های استراحت τ_i مربوطه‌اند. برای به دست آوردن مدل ویسکووالاستیک کافی است معادله‌ی ۸ با تعداد مشخص جمله (که در این مطالعه ۲۰ جمله در نظر گرفته شده است) را بر منحنی مرجع شکل ۲ خوراند و ثابت‌های مدل را به دست آورد. بدین منظور ابتدا زمان‌های استراحت را به‌صورت یک‌نواخت روی محور لگاریتمی بسامد انتخاب می‌کنیم. سپس با استفاده از نرم‌افزارهای موجود برای بهینه‌سازی می‌توان سفتی‌های برشی مجهول را به دست آورد. در شکل ۴ نمودار منحنی فیت شده به کمک نرم‌افزار MATLAB روی داده‌های آزمایشگاهی ترسیم شده که نشان‌دهنده‌ی دقت مناسب منحنی به دست آمده در دنبال کردن داده‌های آزمایشگاهی است.

جدول ۱. ضرایب انبساط حرارتی ماده در دماهای مختلف. [۲۳]

دما (°C)	ضریب انبساط	دما (°C)	ضریب انبساط
۲۰	$9,1718 \times 10^{-5}$	۵۰	$1,3032 \times 10^{-4}$
۲۵	$9,5553 \times 10^{-5}$	۵۵	$1,3899 \times 10^{-4}$
۳۰	$9,9354 \times 10^{-5}$	۶۰	$1,4697 \times 10^{-4}$
۳۵	$1,0520 \times 10^{-4}$	۶۵	$1,5258 \times 10^{-4}$
۴۰	$1,1222 \times 10^{-4}$	۷۰	$1,5652 \times 10^{-4}$
۴۵	$1,2083 \times 10^{-4}$	۷۵	$1,5943 \times 10^{-4}$



شکل ۵. نمونه‌یی از یک مدل جزء نماینده‌ی حجم.

جدول ۲. ثابت‌های ماتریس سختی نانوصفحات گرافن، گزارش شده توسط بلکسلی. [۲۸]

C_{66}	C_{44}	C_{33}	C_{13}	C_{12}	C_{11}
۴۴۰	۴	۳۶٫۵	۱۵	۱۸۰	۱۰۶۰

ثابت‌های کشسان نانوذرات (GPa)

گرفته شده‌اند. این ذرات به علت ساختار لانه‌لایه‌یی که دارند دارای خواص مکانیکی متفاوت در راستای محوری و شعاعی هستند. در سال ۱۹۷۰ با استفاده از آزمایشات فراصوت و استاتیکی، ثابت‌ها و خواص مکانیکی نانوصفحات گرافن تخمین زده شد. [۲۸] در نوشتار حاضر از این ثابت‌ها که در جدول ۲ آورده شده‌اند، استفاده شده است.

اندازه جزء نماینده‌ی حجم را باید به‌عنوان پارامتری مهم در مدل‌سازی در نظر گرفت. اگر اندازه‌ی جزء نماینده‌ی حجم کوچک باشد، نمی‌تواند نماینده‌ی مناسبی برای مدل باشد و نتایجی که از این طریق به دست می‌آید واقعی نیست. اگر اندازه‌ی جزء نماینده‌ی حجم بیش از حد بزرگ انتخاب شود نیز هزینه و زمان محاسبات را بالا می‌برد. لذا در انتخاب اندازه‌ی جزء نماینده‌ی حجم باید به این دو مورد توجه داشت.

در این تحقیق، اندازه‌ی جزء نماینده‌ی حجم به گونه‌یی انتخاب شده که جواب‌های به دست آمده دارای بیشینه ۴٪ خطا باشد. برای این کار چندین جزء نماینده‌ی حجم در اندازه‌های مختلف ولی با نانوذراتی با نسبت حجمی و ضریب منطری برابر تحت بارگذاری کششی قرار گرفتند. گفتنی است که نانوصفحات گرافن به صورت تصادفی پراکنده و جهت‌دهی شده‌اند به طوری که رفتار کامپوزیت کماکان همسانگرد باقی بماند. همچنین در تمامی این جزء‌ها از ۱ درصد حجمی نانوصفحات گرافن با ضریب منطری ۲۰ استفاده شده است. به تمامی این جزء‌ها، کرنشی برابر با ۱۰ درصد اعمال شده و بعد از بارگذاری تنش مؤثر (نیروی عکس‌العمل نسبت به سطح مقطع اولیه) محاسبه شده و مدول کشسان مؤثر ماده استخراج شده است. به علت تفاوت در اندازه‌ی جزء‌ها نتایج استخراج شده برای مدول کشسان مؤثر اندکی با هم تفاوت دارد (شکل ۶). در شکل ۶، E_c مدول کشسان کامپوزیت و E_m بستر پلیمری حافظه‌دار است. چنان که مشاهده می‌شود با افزایش اندازه جزء نماینده‌ی حجم و قاعدتاً افزایش تعداد نانوذرات، نتایج مدول کشسان استخراج شده به جواب نهایی همگرا شده است. پیش‌تر گفته شد که به علت بالا رفتن هزینه و زمان محاسبات بر اثر افزایش اندازه‌ی جزء نماینده‌ی حجم، نمی‌توان از المان با اندازه‌های بالا استفاده کرد. به همین دلیل مقدار ۴ درصد بیشینه خطا نسبت به جواب نهایی در نظر گرفته شده است؛ اندازه‌ی جزء نماینده‌ی حجم برای شبیه‌سازی‌های بعدی نیز به گونه‌یی انتخاب می‌شود که از اندازه‌ی مشخص شده در نمودار شکل ۶ بزرگ‌تر باشد. قابل ذکر

۳. مدل‌سازی اجزاء محدود غیرخطی

در این قسمت ابتدا نحوه‌ی مدل‌سازی ارائه می‌شود. سپس به بررسی و انتخاب جزء نماینده‌ی حجم مناسب پرداخته شده است و در انتها مدل‌سازی‌های مربوط به بررسی اثرات درصد حجمی و نسبت منطری نانوذرات ارائه خواهند شد. یکی از مفاهیمی که امروزه در مکانیک محاسباتی و در مباحث مربوط به مدل‌سازی از اهمیت خاصی برخوردار است مفهوم اجزاء نماینده‌ی حجمی است. یک جزء نماینده‌ی حجمی، کم‌ترین حجم ماده‌یی است که شامل سازوکارهای آماری کافی برای توصیف فرایند تغییر شکل باشد. افزایش حجم نباید منجر به تغییر ارزیابی معادلات برای مقادیر میدانی شود. [۲۹] در مدل‌سازی نانوکامپوزیت‌ها به دلیل وجود تعداد زیادی از ذرات تقویت‌کننده و بالا رفتن حجم محاسبات، امکان مدل‌سازی همه ابعاد مدل وجود ندارد. جزء نماینده‌ی حجم با انتخاب قسمتی از مدل و با فرض این که این جزء به صورت متناوب در کل ماده تکرار می‌شود می‌تواند معرف خواص ماکروسکوپییک مدل باشد. جزء نماینده‌ی حجم با توجه به ماهیت مسئله می‌تواند به صورت دوبعدی و سه‌بعدی تعریف شود. در این تحقیق از یک جزء نماینده‌ی حجم سه‌بعدی استفاده شده است. از آنجا که فرایند تحلیل در نرم‌افزار اجزاء محدود غیرخطی آباکوس ۱۶ انجام شده، برای ایجاد جزء نماینده‌ی حجم از کدنویسی در فضای برنامه‌نویسی پایتون استفاده شده است. با استفاده از این برنامه می‌توان توزیعی تصادفی از نانوذرات گرافن را با نسبت‌های حجمی دلخواه و نسبت‌های منطری متفاوت ایجاد کرد. نانوصفحات گرافن به صورت دیسکی با شعاع و ضخامت مشخص در نظر گرفته شده است. در نانوصفحات دیسکی نسبت منطری به صورت نسبت قطر به ضخامت تعریف می‌شود. در این برنامه، ابتدا ابعاد جزء نماینده‌ی حجم که مکعبی است مشخص می‌شود. سپس کد مورد نظر، مختصات و اندازه شعاع و ضخامت نانوصفحات گرافن از طریق فایل اطلاعاتی ورودی دریافت کرده و نانوصفحات گرافن را درون مکعب مورد نظر تولید می‌کند. در ادامه در کد پایتون حجم نانوصفحات گرافن از درون مکعب به صورت حفره‌هایی برداشته می‌شود و نانوصفحات گرافن نیز حذف می‌شوند. در مرحله‌ی بعد مجدداً نانوصفحات گرافن در مختصات قبلی قرار می‌گیرند. حال با توجه به قرارگرفتن نانوصفحات گرافن درون حفره‌هایی، می‌توان بین نانوصفحات گرافن و پلیمر قید دلخواه را ایجاد کرد. در این مدل‌سازی فرض پیوند ایده‌آل وجود دارد و نانوصفحات گرافن در داخل ماتریس پلیمر ادغام شده است. این قید باعث می‌شود که نانوصفحات گرافن به پلیمر بچسبند و از آن جدا نشوند. در شکل ۵ نمایی از یک نمونه جزء نماینده‌ی حجم ساخته‌شده نشان داده شده است. نانوصفحات گرافن به صورت دیسک‌های کشسان در نظر

۱. چرخه بازیابی شکل بدون تنش: در این چرخه در مرحله ی چهارم هیچ گونه قیدی که مانع بازیابی کرنش شود وجود ندارد.
۲. چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت: در این چرخه در مرحله ی چهارم قیودی بر جزء نماینده ی حجم گذاشته می شود که از بازیابی کرنش در مدل جلوگیری می کند.

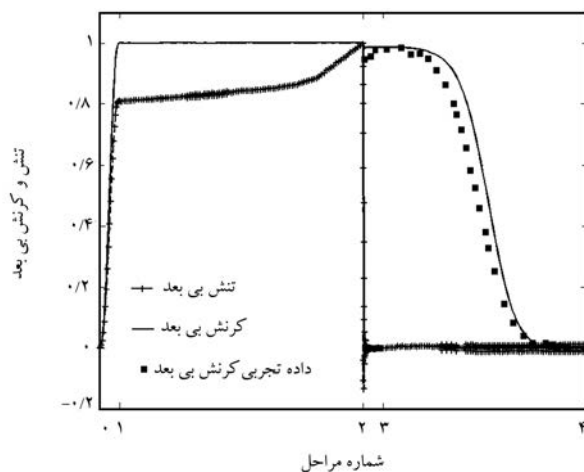
۴. نتایج و بحث

در این قسمت نتایج شبیه سازی نانوکامپوزیت پلیمر حافظه دار/نانوصفحات گرافن، حاصل از حل دینامیکی صریح برای مدل ویسکوالاستیک (معرفی شده در قسمت ۲)، ارائه شده است. در ادامه، ابتدا نتایج مدل ویسکوالاستیک برای پلیمر حافظه دار خالص، و مقایسه ی آن با داده های تجربی بررسی شده است. سپس نتایج به دست آمده برای نانوکامپوزیت در چرخه بازیابی شکل بدون تنش ارائه و بررسی می شود. در ادامه، نتایج چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت نیز ارائه می شود و نتایج حاصله مورد بحث و نتیجه گیری قرار می گیرد.

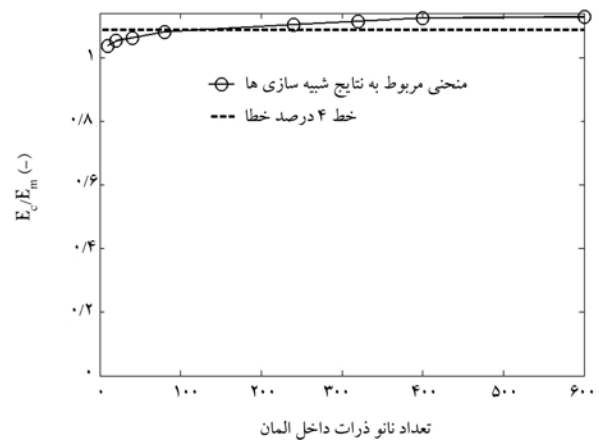
۴.۱. اعتبارسنجی نتایج با نتایج آزمایشگاهی

برای بررسی و راستی آزمایی مدل ویسکوالاستیک از یک مدل تکالمان ایزومتریک استفاده شده است. هر دو چرخه بازیابی شکل بدون تنش و بازیابی تنش در کرنش ثابت روی این تکالمان اعمال شده است. در شکل های ۷ و ۸ نمودار تغییرات تنش بی بعد شده و همچنین جابه جایی بی بعد شده برای چرخه بازیابی شکل بدون تنش و نیز چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت را نشان می دهد که به همراه داده های آزمایشگاهی مربوطه [۲۳] ارائه شده اند.

چنان که در شکل ۷ مشاهده می شود، مدل ویسکوالاستیک می تواند بازیابی شکل ماده را به خوبی توصیف کند. با توجه به حل دینامیکی انجام گرفته پس از باربرداری تنش به طور ناگهانی به سمت صفر میل می کند و پس از مدت کوتاهی ثابت می شود. پس از آن با افزایش دمای مدل، روند بازیابی شکل به خوبی اتفاق می افتد. نکته ی قابل توجه این است که مدل توانسته به خوبی داده های آزمایشگاهی را تخمین بزند که نشان دهنده ی دقت مناسب مدل ویسکوالاستیک است. در شکل ۸



شکل ۷. نمودار تغییرات تنش بی بعد شده و همچنین کرنش بی بعد شده برای چرخه بازیابی شکل بدون تنش. [۲۳]



شکل ۶. نتایج مدول کشسان مؤثر استخراج شده از شبیه سازی اجزاء نماینده ی حجم با اندازه های متفاوت (محور عمودی نسبت مدول کشسان مؤثر نانوکامپوزیت به مدول کشسان پلیمر حافظه دار است).

است که برای هر نمونه، نسبت حجمی و ضریب منطری یکسان انتخاب شده است. همچنین فرض بر آن است که نانوصفحات با ماتریس پیوند ایده آل داشته باشند. پیوند ایده آل در این تحقیق پیوندی است که جدایش در آن صورت نمی گیرد. بررسی اثرات جدایش، تخریب و همچنین نیروهای بین مولکولی در حوزه ی مطالعات انجام گرفته در این پژوهش انجام نشده است. ولی می توان به عنوان یک کار جدید این اثر را نیز لحاظ کرد. در تحقیقی دیگر، [۲۴] این اثر البته با یک مدل ساختاری متفاوت برای پلیمر حافظه دار در نظر گرفته شده است. اگر جواب های دقیق تر و درصد خطای کم تر مد نظر باشد هزینه ی محاسبات به شکل قابل توجهی بالا خواهد رفت. لذا در این تحقیق به ۴ درصد بسته شده است.

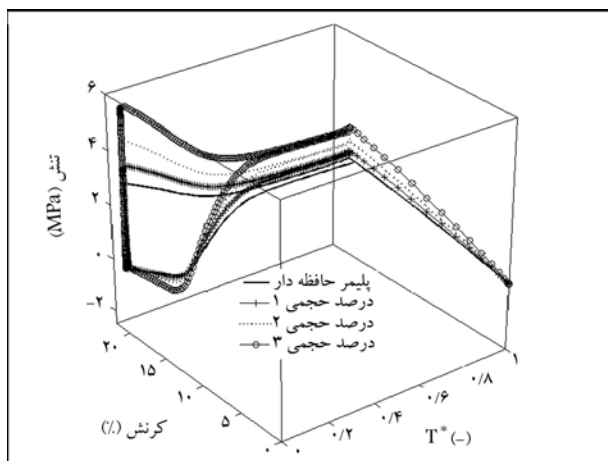
برای شبیه سازی چرخه بازیابی شکل بدون تنش، و چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت، چهار مرحله حل دینامیکی تعریف شده است:

(الف) بارگذاری. در این مرحله کرنش کششی ۲۰ درصد به جزء نماینده ی حجم اعمال می شود، در حالی که دمای ماده بالاتر از محدوده ی دمای انتقال شیشه یی است و تمام ماده در فاز فعال یا لاستیکی قرار دارد. این کرنش اعمالی به صورتی به مدل اعمال می شود که در ابتدا و انتهای این مرحله، نرخ کرنش اعمالی صفر باشد.

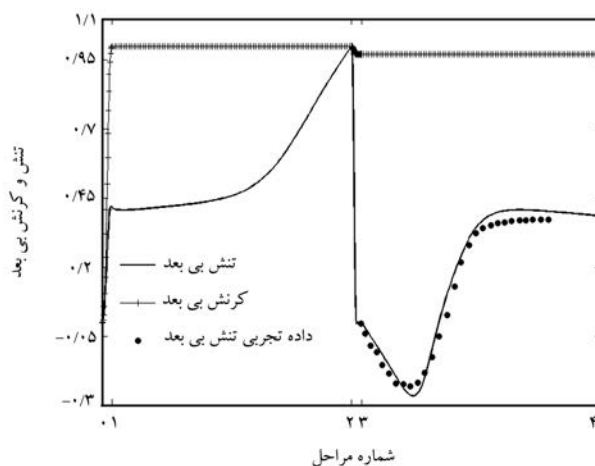
(ب) سرد کردن. در این مرحله ابتدا جابه جایی و کرنش جزء نماینده ی حجم مقید می شود تا امکان تغییر در کرنش وجود نداشته باشد. سپس دمای مدل به صورت خطی و با نرخ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از دمای بالا تا دمایی کم تر از محدوده ی دمای انتقال شیشه یی کاهش می یابد.

(ج) باربرداری. بعد از این که دمای ماده تا دمایی زیر محدوده ی دمای انتقال شیشه یی کاهش یافت، قیود مکانیکی از روی جزء نماینده ی حجم برداشته می شود. با برداشته شدن این قیود، مدل کرنش اعمال شده را تا حد ناچیزی بازیابی می کند. این مقدار ناچیز ناشی از برگشت فزنی کشسان ماده است.

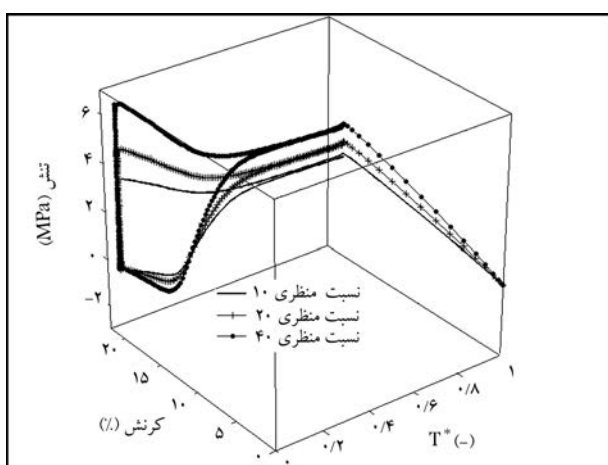
(د) گرم کردن. پس از باربرداری از روی جزء و آزاد شدن تنش در آن، مدل به صورت خطی و با نرخ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ گرم می شود تا دمای آن از دمایی پایین تر از محدوده ی دمای انتقال شیشه یی به دمایی بالاتر از این محدوده برسد. در این مرحله بسته به نوع چرخه ترمومکانیکی مورد نظر، قیودی بر جزء در حال گرم شدن گذاشته می شود:



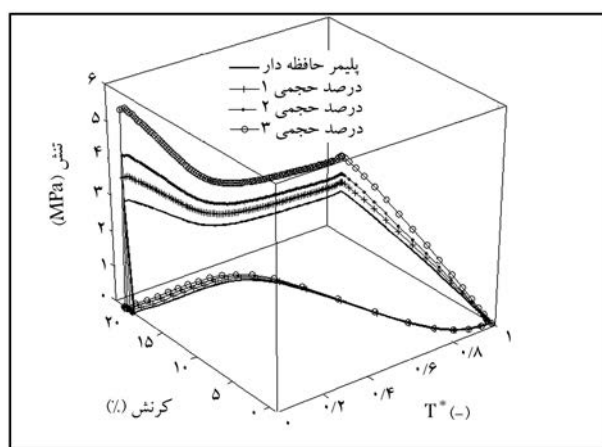
شکل ۱۰. نمودار تنش - کرنش - دما برای چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت برای کامپوزیت‌هایی با درصد حجمی نانوذرات متفاوت و نسبت منظری ۱۰.



شکل ۸. نمودار تغییرات تنش بی بعد شده و همچنین کرنش بی بعد شده برای چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت. [۲۳]



شکل ۱۱. نمودار تنش - کرنش - دما برای چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت برای کامپوزیت‌هایی با درصد حجمی نانوذرات ۱ و نسبت منظری ۱۰، ۲۰ و ۴۰ نانوذرات.



شکل ۹. نتایج چرخه بازیابی شکل بدون تنش برای کامپوزیت‌هایی با درصد حجمی نانوذرات مختلف و نسبت منظری ۱۰.

تنش کشسان تولید شده در مرحله دوم است. هرچه درصد حجمی نانوذرات بیشتر باشد تنش کشسان و مطابق آن مدول مؤثر کشسان ماده افزایش یافته است. نتایج مربوط به چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت کامپوزیت با در نظر گرفتن درصد حجمی متفاوت و نسبت منظری متفاوت به ترتیب در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ ارائه شده است. در شکل ۱۰ که مربوط به بررسی تأثیر درصد حجمی است نمودار تنش - کرنش - دما برای کامپوزیت‌های با صفر، یک، دو و سه درصد حجمی از نانوذرات ارائه شده است. دما با توجه به دمای بالا (65°C) و دمای پایین (25°C) بی‌بعد شده است.

چنان که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد حجمی نانوذرات، هم تنش کشسان ماده و هم تنش بازتولید شده آن افزایش می‌یابد. در شکل ۱۱ نتایج بررسی اثر نسبت منظری برای نانوکامپوزیت با درصد حجمی ۱ آورده شده و نمودار تنش - کرنش - دما برای کامپوزیت‌هایی با نسبت منظری نانوذرات ۱۰، ۲۰ و ۴۰ ارائه شده است. در جدول ۳ نیز درصد افزایش سفتی کامپوزیت نسبت به پلیمر پایه با تغییر نسبت منظری و درصد حجمی ذرات گزارش شده است. همانطور که در نمودار شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، با افزایش نسبت منظری

نیز نتایج بسیار مطلوبی گزارش شده است. در انتها مرحله‌ی دوم و پس از باربرداری تنش موجود در جزء صفر می‌شود و سپس در مرحله‌ی چهارم با افزایش دما ابتدا تنش کاهش یافته و سپس افزایش می‌یابد و به سمت مقدار مشخص میل می‌کند. کاهش اولیه‌ی تنش ناشی از ایجاد تنش حرارتی درون ماده است، ولی با ادامه‌ی روند گرم کردن ترم تنش بازیابی شده بر تنش حرارتی غلبه می‌کند و در نهایت نمودار تنش به مقداری مثبت (تنش کششی) میل می‌کند. در این نتایج نیز، مدل این قابلیت را دارد که به خوبی داده‌های تجربی را دنبال کند.

۲.۴. پیش‌بینی اثرات افزایش ذرات نانو بر رفتار مکانیکی کامپوزیت بعد از حصول اطمینان از صحت و دقت مدل، نتایج شبیه‌سازی‌های مربوط به نانوکامپوزیت ارائه می‌شود. در شکل ۹ نمودار چرخه ترمودینامیکی بازیابی شکل برای کامپوزیت‌های با درصد‌های حجمی متفاوت نشان داده شده است. در این نمودار دما با در نظر گرفتن دمای بالا (65°C) و دمای پایین (25°C)، بی‌بعد شده است. تنش برحسب مگاپاسکال و کرنش نیز برحسب درصد گزارش شده است. چنان که مشاهده می‌شود تمامی نانوکامپوزیت‌ها، صرف‌نظر از مقدار نانوذرات توانسته‌اند شکل اولیه‌ی خود را بازیابی کنند. تفاوت عمده بین این نتایج در درصد‌های مختلف،

که دارای ۲۰ جزء ویسکوالاستیک ماکسول است. با ترکیب مدل استخراج شده و خواص هایپیرالاستیک و خواص حرارتی ماده یک مدل جامع و مناسب برای توصیف رفتار پلیمر حافظه‌دار تحت چرخه‌های ترمودینامیکی با تغییر شکل‌های بزرگ به دست آمده است. با بررسی نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی‌ها می‌توان نتایج را چنین دسته‌بندی کرد:

- با افزایش درصد حجمی نانوذرات، مدول کشسان مؤثر کامپوزیت افزایش می‌یابد. هرچه مقدار نانوذرات در نانوکامپوزیت بیشتر باشد ماده در مقابل تغییر شکل مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهد. با توجه به نتایج افزودن ۲ درصد نانوصفحات گرافن با نسبت منظری ۱۰ می‌تواند مدول کشسان مؤثر ماده را تا بیش از ۴۰ درصد افزایش دهد.
- هرچه درصد حجمی نانوذرات بیشتر باشد تنش بازیابی شده توسط کامپوزیت افزایش می‌یابد. براین اساس، نانوکامپوزیت حاوی تنها ۳ درصد نانوصفحات گرافن با نسبت منظری ۲۰ می‌تواند تا ۱۰۰ درصد تنش بیشتری بازیابی کند.
- افزایش نسبت منظری نانوذرات و افزایش مدول کشسان مؤثر نانوکامپوزیت. افزایش نسبت منظری نانوصفحات گرافن باعث می‌شود سطح مؤثر تماس بین ذرات و پلیمر پایه افزایش یابد و در نتیجه با توجه به تماس ایده‌آل بین نانوذرات و پلیمر پایه مدول کشسان مؤثر نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد. به‌عنوان نمونه و با توجه به نتایج، مدول کشسان مؤثر نانوکامپوزیتی حاوی ۲ درصد نانوذره با نسبت منظری ۴۰، حدود ۱۰۰ درصد بیشتر از مدول کشسان مؤثر نانوکامپوزیتی حاوی مقدار مشابه نانوذره ولی با نسبت منظری ۱۰، افزایش خواهد یافت.
- در صورتی که نسبت منظری نانوذرات کاهش یابد، تنش بازیابی شده توسط کامپوزیت در چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت نیز کاهش می‌یابد.
- افزودن تا ۳ درصد نانوصفحات گرافن به پلیمر حافظه‌دار تأثیر منفی بر روی عملکرد بازیابی شکل ماده نمی‌گذارد.

جدول ۳. درصد افزایش سفتی کامپوزیت نسبت به پلیمر پایه.

درصد حجمی	نسبت منظری		
	۴۰	۲۰	۱۰
۱	۱۰۹٫۲۱	۴۸٫۷۶	۲۱٫۷۳
۲	—	—	۳۸٫۹۴
۳	—	—	۷۸٫۳۷

نانوذرات، هم تنش کشسان و هم تنش بازیابی شده‌ی نانوکامپوزیت افزایش یافته است. این مسئله را می‌توان چنین توجیه کرد که با افزایش نسبت منظری نانوذرات، سطح مؤثر یا سطح تماس بین نانوذرات و پلیمر حافظه‌دار افزایش می‌یابد. چون بین نانوذرات و پلیمر پایه تماس ایده‌آل در نظر گرفته شده، افزایش سطح تماس می‌تواند به شدت سفتی کامپوزیت را افزایش دهد.

۵. نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از روش اجزاء محدود غیرخطی به بررسی اثرات درصد حجمی و نسبت منظری نانوصفحات گرافن بر مدول مؤثر کشسان و کارایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری حافظه‌دار/نانوصفحات گرافن پرداخته شده است. کاربرد اساسی این تحقیق در پیش‌بینی رفتار نانوکامپوزیت‌های پلیمری حافظه‌دار است. از آنجا که این پلیمرها سفتی چندان زیادی ندارند، کاربردهای عملیاتی آنها در حالت خالص محدود است و باید به کمک ترکیب با سایر مواد، به ویژه ذرات نانو سفتی آنها را افزایش داد. در این راستا، برای توصیف رفتار غیرخطی پلیمر حافظه‌دار از یک مدل ویسکوالاستیک استفاده شده است. در این مدل، پارامترها و ضرایب مستقیماً از داده‌های آزمایشگاهی استخراج شده است. این مدل براساس مدل عمومیت یافته‌ی ماکسول تعریف شده

پانویس‌ها

1. stimuli-responsive materials
2. stimuli-sensitive polymers
3. actively moving polymers
4. Polynorbornene
5. molecule entanglement
6. Diani
7. RVE
8. complex modulus
9. storage modulus
10. lost modulus
11. lost angle
12. dynamic mechanical analysis (DMA)
13. sweep
14. master curve
15. generalized Maxwell model
16. ABAQUS/CAE

منابع (References)

1. Roy, D., Cambre, J.N. and Sumerlin, B.S. "Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials", *Progress in Polymer Science*, **35**(1-2), pp. 278-301 (2010).
2. Rapoport, N. "Physical stimuli-responsive polymeric micelles for anti-cancer drug delivery", *Progress in Polymer Science*, **32**(8-9), pp. 962-990 (2007).
3. Schmaljohann, D. "Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery", *Advanced Drug Delivery Reviews*, **58**(15), pp. 1655-1670 (2006).
4. Leng, J., Lu, H., Liu, Y., Huang, W.M. and Du, S. "Shape-memory polymers—a class of novel smart materials", *MRS Bulletin*, **34**(11), pp. 848-855 (2009).
5. Yang, B. Huang, W.M. Li, C. and Li, L. "Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer", *Polymer*, **47**(4), pp. 1348-1356 (2006).

6. Behl, M., Razzaq, M.Y. and Lendlein, A. "Multifunctional shape-memory polymers", *Advanced Materials*, **22**(31), pp. 3388-3410 (2010).
7. Behl, M., Zotzmann, J. and Lendlein, A. "Shape-memory polymers and shape-changing polymers", *Shape-Memory Polymers*, Advances in Polymer Science A. Lendlein, ed., Springer Berlin Heidelberg, **226**, pp. 1-40 (2010).
8. Mather, P.T., Luo, X. and Rousseau, I.A. "Shape memory polymer research", *Annual Review of Materials Research*, **39**(1), pp. 445-471 (2009).
9. Lendlein, A. and Behl, M. "Shape-memory polymers for biomedical applications", *Advances in Science and Technology*, **54**, pp. 96-102 (2008).
10. Ratna, D. and Karger-Kocsis, J. "Recent advances in shape memory polymers and composites: A review", *Journal of Materials Science*, **43**(1), pp. 254-269 (2008).
11. Zhang, S., Yu, Z., Govender, T., Luo, H. and Li, B. "A novel supramolecular shape memory material based on partial α -CD-PEG inclusion complex", *Polymer*, **49**(15), pp. 3205-3210 (2008).
12. Victor, A.B., Varyukhin, V.N. and Yurii, V.V. "The shape memory effect in polymers", *Russian Chemical Reviews*, **74**(3), pp. 265-283 (2005).
13. Ji, F.L., Hu, J.L., Li, T.C. and Wong, Y.W. "Morphology and shape memory effect of segmented polyurethanes. Part I: With crystalline reversible phase", *Polymer*, **48**(17), pp. 5133-5145 (2007).
14. Rezaejad, S. and Kokabi, M. "Shape memory and mechanical properties of cross-linked polyethylene/clay nanocomposites", *European Polymer Journal*, **43**(7), pp. 2856-2865 (2007).
15. Shojaei, A. and Li, G. "Viscoplasticity analysis of semicrystalline polymers: A multiscale approach within micromechanics framework", *International Journal of Plasticity*, **42**(0), pp. 31-49 (2013).
16. Mondal, S. and Hu, J.L. "Studies of shape memory property on thermoplastic segmented polyurethanes: Influence of PEG 3400", *Journal of Elastomers and Plastics*, **39**(1), pp. 81-91, (1 January 2007).
17. Khonakdar, H.A., Jafari, S.H. Rasouli, S. Morshedian, J. and Abedini, H. "Investigation and modeling of temperature dependence recovery behavior of shape-memory crosslinked polyethylene", *Macromolecular Theory and Simulations*, **16**(1), pp. 43-52 (2007).
18. Gunes, I.S., Cao, F. and Jana, S.C. "Evaluation of nanoparticulate fillers for development of shape memory polyurethane nanocomposites", *Polymer*, **49**(9), pp. 2223-2234 (2008).
19. Rousseau, I.A. and Mather, P.T. "Shape memory effect exhibited by smectic-C liquid crystalline elastomers", *Journal of the American Chemical Society*, **125**(50), pp. 15300-15301 (2003).
20. Hornbogen, E. "Comparison of shape memory metals and polymers", *Advanced Engineering Materials*, **8**(1-2), pp. 101-106 (2006).
21. Bellouard, Y. "Shape memory alloys for microsystems: A review from a material research perspective", *Materials Science and Engineering: A*, **481-482**(0), pp. 582-589 (2008).
22. Liu, Y., Gall, K., Dunn, M.L., Greenberg, A.R. and Diani, J. "Thermomechanics of shape memory polymers: Uniaxial experiments and constitutive modeling", *International Journal of Plasticity*, **22**(2), pp. 279-313 (2006).
23. Diani, J., Gilormini, P., Frédy, C. and Rousseau, I. "Predicting thermal shape memory of crosslinked polymer networks from linear viscoelasticity", *International Journal of Solids and Structures*, **49**(5), pp. 793-799 (2012).
24. Baghani, M. "Analytical study on torsion of shape-memory-polymer prismatic bars with rectangular cross-sections", *International Journal of Engineering Science*, **76**, pp. 1-11 (Mar. 2014).
25. Baghani, M., Naghdabadi, R. and Arghavani, J. "A semi-analytical study on helical springs made of shape memory polymer", *Smart Materials and Structures*, **21**(4), pp. 045014 (2012).
26. Baghani, M., Naghdabadi, R. and Arghavani, J. "A large deformation framework for shape memory polymers: Constitutive modeling and finite element implementation", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **24**(1), pp. 21-32 (2012).
27. Baghani, M., Naghdabadi, R., Arghavani, J. and Sohrabpour, S. "A thermodynamically-consistent 3D constitutive model for shape memory polymers", *International Journal of Plasticity*, **35**, pp. 13-30 (Aug 2012).
28. Baghani, M., Naghdabadi, R., Arghavani, J. and Sohrabpour, S. "A constitutive model for shape memory polymers with application to torsion of prismatic bars", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **23**(2), pp. 107-116 (2012).
29. Baniassadi, M., Laachachi, A., Hassouna, F., Addiego, F., Muller, R., Garmestani, H., Ahzi, S., Toniazzo, V. and Ruch, D. "Mechanical and thermal behavior of nanoclay based polymer nanocomposites using statistical homogenization approach", *Composites Science and Technology*, **71**(16), pp. 1930-1935 (2011).
30. Baniassadi, M., Laachachi, A., Makradi, A., Belouettar, S., Ruch, D., Muller, R., Garmestani, H., Toniazzo, V. and Ahzi, S. "Statistical continuum theory for the effective conductivity of carbon nanotubes filled polymer composites", *Thermochimica Acta*, **520**(1-2), pp. 33-37 (2011).
31. Baniassadi, M., Mortazavi, B., Hamedani, H.A., Garmestani, H., Ahzi, S., Fathi-Torbaghan, M., Ruch, D. and Khaleel, M. "Three-dimensional reconstruction and homogenization of heterogeneous materials using statistical correlation functions and FEM", *Computational Materials Science*, **51**(1), pp. 372-379 (2012).
32. Hamedani, H.A., Baniassadi, M., Khaleel, M., Sun, X., Ahzi, S., Ruch, D. and Garmestani, H. "Microstructure, property and processing relation in gradient porous cathode of solid oxide fuel cells using statistical continuum mechanics", *Journal of Power Sources*, **196**(15), pp. 6325-6331 (2011).
33. Mortazavi, B., Baniassadi, M., Bardou, J. and Ahzi, S. "Modeling of two-phase random composite materials by finite element, Mori-Tanaka and strong contrast methods", *Composites Part B: Engineering*, **45**(1), pp. 1117-1125 (2013).

34. Taherzadeh, M., Baghani, M., Baniassadi, M., Abrinia, K. and Safdari, M. "Modeling and homogenization of shape memory polymer nanocomposites", *Composites Part B: Engineering*, **91**, pp. 36-43 (2016).
35. Brinson, H.F. and Brinson, L.C., *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction*, Springer Science & Business Media (2007).
36. Diani, J. Gilormini, P. and Agbobada, G. "Experimental study and numerical simulation of the vertical bounce of a polymer ball over a wide temperature range", *Journal of Materials Science*, **49**(5), pp. 2154-2163 (2013).
37. Williams, M.L., Landel, R.F. and Ferry, J.D. "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids", *Journal of the American Chemical Society*, **77**(14), pp. 3701-3707 (1955).
38. Blakslee, O.L. "Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite", *Journal of Applied Physics*, **41**(8) pp. 3373-3382 (1970).